

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年9月7日 (07.09.2001)

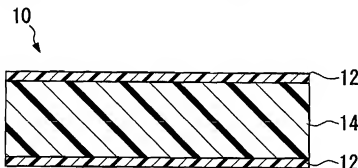
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/64435 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/00 白石明彦 (SHIRAISHI, Akihiko) [JP/JP]; 〒104-8321 東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社 社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01405
- (22) 国際出願日: 2001年2月26日 (26.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-57399 2000年3月2日 (02.03.2000) JP  
特願2000-385209 2000年12月19日 (19.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シーアイ化成株式会社 (C. I. KASEI COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒104-8321 東京都中央区京橋1丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐谷昭一 (SA-TANI, Shoichi) [JP/JP]. 田矢直紀 (TAYA, Naoki) [JP/JP].
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (81) 指定国 (国内): CA, KR, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYOLEFIN FILM

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリオレフィン系フィルム



(57) Abstract: A heat-shrinkable film which is based on a polyolefin and is suitable for use as a label to be attached to PET bottles, etc. Weight reduction, solvent sealability, and transparency are improved. The heat-shrinkable polyolefin film consists of a laminate comprising surface layers made of a resin material consisting mainly of a specific cycloolefin resin and an interlayer made of a resin material consisting mainly of a polyethylene resin.

(57) 要約:

本発明は、PETボトル等に装着するラベルに好適なポリオレフィン系の熱収縮性フィルムに関する。軽量性、溶剤シール性、透明性の向上が目的である。本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、特定の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる表面層と、ポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる中間層とを有する積層体で構成される。

## 明細書

## 熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

## 技術分野

本発明は、溶剤シールによる接合によって筒状ラベルの生産が容易な熱収縮性ポリオレフィン系フィルムおよび該筒状ラベルが装着されたPETボトルに関する。

本出願は日本国への特許出願（特願2000-57399及び特願2000-385209）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

## 背景技術

熱収縮性の筒状ラベルが装着されたポリエチレンテレフタレート製ボトル（以下、PETボトルと略称する）のリサイクルが近年盛んに行われている。リサイクル方法としては、一般には、回収したPETボトルを粉碎し、再生PETフレークや再生PETペレットを得る方法が採用されている。

具体的には、回収されたPETボトルを、通常、数mm～10mm角の大きさに粉碎し、これから、風力によって、ラベルの粉碎体を除去している。更に、アルミニウム製のキャップの粉碎体を除去することによってPETボトルの粉碎体から、再生PETフレークまたは再生PETペレットが得られる。

しかし、上記風力により選別する方法は完全ではない。そこで、比重1未満のラベルであれば、水を使用し、比重差を利用した選別方法が、極めて簡単に処理能力も大きいので、好ましい。従って、PETボトルに装着する熱収縮性フィルムからなる筒状ラベルとしては、比重が1未満のものが要望されている。

比重が1未満の熱収縮性フィルムとしては、熱収縮性ポリオレフィンからなる各種のフィルムが開発されている。

ところで、筒状ラベルに加工される熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩

化ビニル系、ポリスチレン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系などの各種の熱収縮性フィルムが知られている。上記のうちポリオレフィン系以外のフィルムの場合、印刷されたフィルムの幅方向が円周方向になるように、一方のフィルムの端に溶剤を塗布しながら筒状に貼り合わせる溶剤シール法が適用できるので、筒状に加工したものを所定の長さに切り取って、ボトルに装着することができる。

しかしながら、ポリオレフィン系の熱収縮性フィルムは、耐溶剤性が高いことから、上記の溶剤シール法で筒状に貼り合わせるができない。このため、通常、コロナ処理をした後、ウレタン系等の接着剤を用いて筒状に貼り合わせて加工している。その結果、加工スピードが遅く、また、使用に際しては、1日乃至数日間の養生を要するという問題があった。

従って、軽量で比重差を利用した選別法が適用でき、かつ、溶剤シールが適用できる熱収縮性フィルムは、事実上、ないのが実際である。

#### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系の熱収縮性フィルムにおいて、溶剤シールで筒状に張り合わせて筒状ラベルとすることできるので生産性に有利であり、かつ、フィルムの比重が1未満であるのでPETとの比重分離が可能で、リサイクルに有利な熱収縮性フィルムを提供することにある。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる表面層と、ポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる中間層とを有する積層体で、

フィルム全体の厚みに対し、表面層の総厚みが10～40%、中間層の厚みが60～90%であり、

100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が35%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下のものである。

ここで、比重が $0.97\text{ g/cm}^3$ 以下のものがより望ましい。

また、中間層のポリエチレン系樹脂は、エチレンと炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることが望ましい。

また、環状オレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体であることが望ましい。

本発明のラベルは上記熱収縮性ポリオレフィン系フィルムからなるものである。

本発明の樹脂製ボトルは、上記ラベルが装着されたものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの層構成例を示す断面図である。

図2は、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの他の層構成例を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、表面に露出する表面層と、中間層との少なくとも2種の層を有する積層体である。望ましくは、両面の最外層に位置する2つの表面層と、その両側の表面層に挟まれる中間層とを少なくとも有する3層以上からなるものである。即ち、3層構成のものとしては、図1に示すように、表面層12、12と、1つの中間層14とを有する積層体10となる。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、これら表面層及び中間層以外の層を有することもでき、4層以上の構成とすることもできる。例えば、図2に示すように、表面層12、12と、中間層18と、他の層20の4層構成の積層体16等が挙げられる。

本発明では、ポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる中間層を有する。この中間層はフィルム全体としての低い比重と透明性を確保しつつ高い熱収縮性を発揮する。

ボトルに装着するラベルとしては、熱収縮性に加えて、デザイン性等か

ら透明性が高いことが望ましい。

この中間層を構成する樹脂材料の主成分となるポリエチレン系樹脂は、エチレンの単独重合体、エチレンと他のモノマーとの種々の共重合体が挙げられる。中でも、エチレンと炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体からなるポリエチレンの共重合体が望ましく、チグラール触媒系あるいはメタロセン触媒系のL-LDPEが好適なものとして挙げることができる。特に、後述するように本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを中間層にリサイクルをした場合、メタロセン触媒系のL-LDPEが透明性に優れているので好ましい。

樹脂材料中、この主成分となるポリエチレン系樹脂は50重量%以上含まれる必要がある。

また、中間層の樹脂材料には、その熱収縮特性や透明性等を阻害しない範囲で、その他のオレフィン系樹脂や石油樹脂を配合することができる。

ここで、石油樹脂としては、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、水素添加炭化水素等が挙げられる。これらの例として、「アルコン」荒川化学社製、「クリアコン」ヤスハラケミカル社製が挙げられる。石油樹脂は、0～30重量%、好ましくは0～15重量%の範囲で配合される。30重量%を超えるとフィルム強度が低下するので好ましくない。

また、上記その他のオレフィン系樹脂としては、エチレン-ブテン-プロピレン共重合樹脂、ブテン-プロピレン共重合樹脂、エチレン-ブテン-プロピレン共重合樹脂、ポリブテン樹脂、アイオノマー樹脂、高圧法LDPE樹脂、EVA樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、20重量%以下、好ましくは10重量%以下の量を配合することができる。この量を超えると透明性の低下が大きくなり好ましくない。

また、中間層の樹脂材料には、環状オレフィン系樹脂を30重量%以下の量であれば配合することもできる。30重量%よりも多くなると透明性が低下する傾向にある。従って、この配合割合の範囲内となるようであれば、この中間層の樹脂材料に、ポリエチレン系樹脂の他に環状オレフィン系樹脂も有する本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの回収物を配

合することができる。即ち、一旦、使用した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを再度、本発明の中間層に用いる樹脂材料として再利用することができる。従って、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは資源の有効活用等ができ環境上好ましいものである。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、特定の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる表面層を有する。この表面層が設けられていることにより、透明性や軽量を損なうことなく、溶剤シール性が発揮され得ようになる。

この表面層に用いる環状オレフィン系樹脂とは、一般的な総称であり、具体的には、環状オレフィンの単独重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、これらの環状オレフィン（共）重合体を水素添加した重合体、或いはこれらのグラフト変性物等が挙げられる。例えば、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等が挙げられる。

この環状オレフィン系樹脂は、そのガラス転移温度が、50℃～75℃、好ましくは55℃～73℃の範囲のものである。ガラス転移温度が75℃を超えると、延伸温度が高くなりすぎて熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの熱収縮率が低下し、また50℃未満であると自然収縮が大きくなるという欠点があるので好ましくない。

この環状オレフィン系樹脂としては、具体的には、日本ゼオン社製「ゼオノア」（商品名）、三井化学社製「アベル」（商品名）、ヘキスト社製「トーパス」（商品名）として販売されており、上記のガラス転移温度の範囲のものを使用することができる。

さらに、この表面層を構成する樹脂材料には、環状オレフィン系樹脂に加えて、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で他の成分を配合することもできる。表面層の樹脂材料中、主成分となる環状オレフィン系樹脂は95重量%以上含まれていることが望ましい。例えば、5重量%以下の範囲内でポリエチレン系樹脂を配合することができる。5重量%よりも多くなると溶剤シール性が低下するので好ましくない。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいては、フィルム全体の厚みに対して、表面層の総厚みが10～40%、中間層の厚みが60～90%である必要がある。中間層の厚みが60%未満になると、熱収縮性、軽量性等が低下する傾向がある。

本発明では、表面層及び中間層以外の層を有することもできるが、熱収縮性や軽量性等の本発明の趣旨を逸脱しない範囲内の材料、厚さでなければならない。そのような層としては、例えば、EVA樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂からなる層などを適用できる。中でも、オレフィン系樹脂からなる層がよく、フィルム全体がポリオレフィンのみで構成することが、軽量性、リサイクル性等の点から望ましい。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムとしては、比重を $1\text{ g/cm}^3$ 以下とすることが可能であり、さらに、本発明の範囲内でその材料、厚み等の調整により、比重を $0.97\text{ g/cm}^3$ 以下とすることもできる。比重を $0.97\text{ g/cm}^3$ 以下のものであると、比重差を利用した選別法での速度、精度等がより向上し、選別適性がより優れたものとなる。

次に、熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの製造方法について説明する。

フィルムは公知の共押出技術、延伸技術によって製造される。例えば、両表面層が環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなるフィルム、中間層がポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなるフィルムの3層構成となるように、Tダイからフラット状シートを共押出し、冷却して引き取る。そして、横方向に3～10倍テンター延伸し、必要に応じて幅方向に0～12%弛緩させつつアニールし、次いで巻き取ることにより熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが得られる。

延伸は公知の同時2軸延伸法によってもよい。また、環状ダイからチューブ状シートを共押出し、チューブ状で延伸してもよいし、そのチューブ状シートを切り開いてフラット状とし、上述したように延伸してもよい。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が35%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下のものである。より好ましく

は、主収縮方向の熱収縮率が40%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が10%以下である。このように任意の方向での熱収縮率が高く、かつ、それと直交する方向での熱収縮率が低く抑えられていることで、筒状の熱収縮性ラベル等として利用する際に、強固に且つ外観性良く収縮装着できる。

尚、本発明において、主収縮方向とは、最も熱収縮率の高い方向を意味する。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、種々の用途に利用できるが、特に熱収縮性、軽量性、溶剤シール性、透明性に優れていることから、ラベル、特に各種のボトルに装着するラベルに好適である。

ボトルに装着するラベルとして利用する場合、溶剤シールにより筒状に加工し、ボトルに被せ、熱収縮させることでボトルに装着、一体化することができる。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを溶剤シールして筒状に加工する際に用いられる溶剤としては、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。特に、シクロヘキサン/*n*-ヘキサン系混合溶剤が好ましく用いられる。

これらの溶剤を熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの表面の所定の場所に塗布し、その塗布した位置でフィルムの他方の場所を重ね、圧接することでフィルム同士が接着し、筒状に加工される。

ボトルに装着するに際しては、収縮率の高い方向が周方向になるように筒状に加工しておいて、それをボトルの所定の位置に配備し、加熱することで装着、一体化できる。熱収縮させる際の加熱温度としては、ボトル、特に樹脂製ボトル自体に影響を与えない温度以下で、十分にラベルを収縮できる温度以上とする必要がある。例えば、ポリエステルテレフタレート製ボトルに装着する場合、通常、70~90℃で、1~30秒間加熱することが適当である。



## 実施例

次に本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

### [実施例 1]

中間層を構成するポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂 84 重量%、環状オレフィン共重合樹脂 16 重量%の組成物を使用し、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7）100 重量%を使用した。

ここで使用したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂は、「エポリュー SP-2020」、三井化学社製で、密度： $0.916 \text{ g/cm}^3$ 、MFR： $1.5 \text{ g/10 分}$ 、融点： $117^\circ\text{C}$ である。また、環状オレフィン共重合樹脂は、「ゼオノアル-7」、日本ゼオン社製で、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $70^\circ\text{C}$  のものである。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3 層となるように  $220^\circ\text{C}$  で Tダイより押出し、 $40^\circ\text{C}$  の冷却ロールで冷却固化させた後、 $80^\circ\text{C}$  で横方向に 6 倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に 8 % 弛緩させつつ、 $75^\circ\text{C} \times 5$  秒間アニールし、厚さが  $50 \mu\text{m}$  の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは  $5 \mu\text{m} / 40 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$ ）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表 1 に示す。

### [実施例 2]

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂材料として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エポリュー SP-2020、三井化学社製）80 重量%、石油樹脂（アルコン P-140、荒川化学社製）10 重量%、環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7、 $T_g$ ： $70^\circ\text{C}$ 、日本ゼオン社製）10 重量%の組成物を使用し、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7）100 重量%を使用した。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3 層となるように  $220^\circ\text{C}$  で Tダイより押出し、 $40^\circ\text{C}$  の冷却ロールで冷却固化させた後、 $80^\circ\text{C}$  で

横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表1に示す。

#### [実施例3]

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂材料として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エポリユースP-2020、三井化学社製）60重量%と、上記実施例1で製造した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの粉碎品を40重量%の組成物を使用し、両表面層として環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7）100重量%を使用した。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表1に示す。

#### [実施例4]

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂材料として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エポリユースP-2020、三井化学社製）85重量%、環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7、Tg:70℃、日本ゼオン社製）15重量%の組成物を使用し、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7）100重量%を使用した。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、78℃で横方向に6倍テンター延伸し、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表 1 に示す。

[実施例 5]

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂材料として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エポリューSP-2020、三井化学社製）80重量%、石油樹脂（アルコンP-140、荒川化学社製）10重量%、環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7、Tg: 70℃、日本ゼオン社製）10重量%の組成物を使用し、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7）100重量%を使用した。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表 1 に示す。

[比較例 1]

実施例 1 で製造した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、両表面層用として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エポリューSP-2020、三井化学社製）100重量%の樹脂材料を使用し、60℃で横方向に6倍テンター延伸し、55℃×5秒間アニールしたこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表 2 に示す。

[比較例 2]

実施例 1 で製造した熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、両表面層用として、環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノアル-7、Tg: 70℃、日本ゼオン社製）80重量%、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂

(エポリユーSP-2020、三井化学社製) 20重量%の樹脂材料を使用したこと以外は、実施例1と同様にして厚さが $50\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは $5\mu\text{m}/40\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ )。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表2に示す。

#### [比較例3]

ポリプロピレン系共重合樹脂であるエチレン-プロピレンランダム共重合樹脂(S-131、三井化学社製) 80重量%と、環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7、 $T_g: 70^\circ\text{C}$ 、日本ゼオン社製) 20重量%の樹脂材料を使用して中間層とし、両表面層として環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7) 100重量%を使用した。

それぞれの樹脂材料を別の押出機に投入し、3層となるように $220^\circ\text{C}$ でTダイより押出し、 $40^\circ\text{C}$ の冷却ロールで冷却固化させた後、 $80^\circ\text{C}$ で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、 $75^\circ\text{C}\times 5$ 秒間アニールし、厚さが $50\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは $5\mu\text{m}/40\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ )。

このフィルムについて比重、熱収縮率、溶剤シール強度、ヘーズを測定した。測定結果を表2に示す。

各種物性値の測定方法は次の通りである。

#### [熱収縮率]

製造したフィルムを正方形( $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ )に切り取って試料とする。次いで、この試料を $100^\circ\text{C}$ のグリセリン浴に30秒間浸漬させ、すぐに冷水で冷却した後、縦方向及び横方向の長さL(mm)を測定した。

そして、次式により、縦方向、横方向のそれぞれの熱収縮率を算出した。

$$\text{熱収縮率} = (100 - L) / 100$$

#### [溶剤シール強度]

製造したフィルムの横方向の両端より10mmの位置で、シクロヘキサン10重量%、n-ヘキサン90重量%からなる混合溶剤を用いて溶剤シ

ールして筒状の試料を作製した。

筒状ラベルのシール部を周方向に直角な方向に 5 mm 幅で切り取り、それを島津製作所製「オートグラフ型引張試験機」にセットし、180°ピール試験によりシール強度を引張速度 200 mm/分で測定した。

評価基準は次のとおり。

- : 50 g/5 mm 以上  
 △ : 20 g/5 mm 以上、50 g/5 mm 未満  
 × : 20 g/5 mm 未満

〔透明性〕

製造したフィルムについてヘーズメータを用いてヘーズ値を測定した。

評価基準は次のとおり。

- : 6 % 未満  
 △ : 6 % 以上、10 % 未満  
 × : 10 % 以上

表 1

		実施例				
		1	2	3	4	5
表面層	環状オレフィン系樹脂	100				
	ポリエチレン系樹脂					
中間層	ポリエチレン系樹脂	84	80	60	85	80
	環状オレフィン系樹脂	16	10		15	10
	石油樹脂		10			10
	再使用ポリオレフィン			40		
フィルム比重 (g/cm <sup>3</sup> )		0.94				0.95
熱収縮率 (%)	横	44	49	42	62	70
	縦	9	6	8	9	9
溶剤シール強度		○	○	○	○	○
透明性		○	○	○	○	○

表 1、2 において、表面層及び中間層の各成分の配合割合は重量％表示である。

表 2

		比較例		
		1	2	3
表面層	環状オレフィン系樹脂		8 0	1 0 0
	ポリエチレン系樹脂	1 0 0	2 0	
中間層	ポリエチレン系樹脂	8 4	8 4	
	環状オレフィン系樹脂	1 6	1 6	2 0
	石油樹脂			
	再使用ポリオレフィン			
	ポリプロピレン系共重合樹脂			8 0
フィルム比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		0.9 2	0.9 3	0.9 2
熱収縮率 (%)	横	6 0	4 8	4 3
	縦	1 8	4	7
溶剤シール強度		×	△	○
透明性		○	○	△

表 1, 2 から明らかなように、本実施例の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムであれば、溶剤シール強度が高い上に、透明性も高かった。しかしながら、比較例 1, 2 のフィルムでは溶剤シールへの適性が低く、比較例 3 のフィルムでは、透明性が劣っていた（ヘーズ値は、7.4 %）。

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、軽量で比重が 1 よりも小さくなるので、比重差を利用する方法により、他の樹脂との選別が極めて容易である。特に、PET との分離が容易である。

しかも、溶剤シールを適用できるので、簡易かつ高速で筒状ラベルに加工できる。

さらに、透明性にも優れている。

従って、各種のボトル、特に PET 等の樹脂製ボトルに装着する熱収縮性のラベルとしてきわめて優れ、利用価値が高い。

また、オレフィン系樹脂のみで構成できるので、フィルムの製造現場において生じた不良品や、ラベル等として一旦使用した回収品を本発明の中間層の材料として再使用することが可能となり、リサイクル性に富んだも

のとなる。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。その為、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の範囲内のものである。

## 請求の範囲

1. ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる表面層と、ポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料からなる中間層とを有する積層体で、

フィルム全体の厚みに対し、表面層の総厚みが10～40%、中間層の厚みが60～90%であり、

100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が35%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下である熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

2. 比重が0.97g/cm<sup>3</sup>以下である請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

3. 前記中間層のポリエチレン系樹脂が、エチレンと炭素数が4～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

4. 前記中間層のポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料に、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系樹脂が30重量%以下の量で含有されている請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

5. 前記中間層のポリエチレン系樹脂を主成分とする樹脂材料に、熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの回収物が配合されている請求項4記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

6. 前記表面層の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂材料は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系樹脂が95～100重量%、ポリエチレン系樹脂が0～5重量%である請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

7. 前記ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系樹脂は、 $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体である請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

8. 請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムからなるラベ



ル。

9. 請求項 2 に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムからなるラベル。

10. 請求項 9 に記載のラベルが装着された樹脂製ボトル。

1/1

図 1

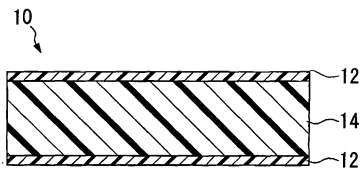
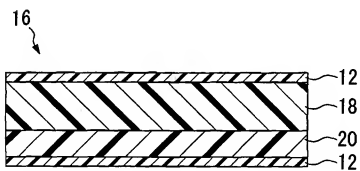


図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01405

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B, G09F3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-246797, A (Gunze Limited), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims; Par. Nos. [0017] to [0018], [0023] (Family: none)	1-10
PX	JP, 2000-202951, A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. Nos. [0010], [0026] to [0031], [0039], [0045], (Family: none)	1-10
A	JP, 07-032503, A (Gunze Kobunshi Kogyo K.K.), 03 February, 1995 (03.02.95), Full text (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 May, 2001 (07.05.01)Date of mailing of the international search report  
22 May, 2001 (22.05.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 32 B 27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 7 B 32 B, G 09 F 3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 2000-246797, A (グンゼ株式会社)、 12. 9月. 2000 (12. 09. 00)、 【特許請求の範囲】、【0017】-【0018】、【0023】 (ファミリーなし)	1-10
PX	J P, 2000-202951, A (三菱樹脂株式会社)、 25. 7月. 2000 (25. 07. 00)、 【特許請求の範囲】、【0010】、【0026】-【003 1】、【0039】、【0045】 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 01

国際調査報告の発送日

22.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰



4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P、07-032503、A (群是高分子工業株式会社)、 3. 2月. 1995 (03. 02. 95)、全文献 (ファミリーなし)	1-10